

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-236112

(43)Date of publication of application : 29.08.2000

(51)Int.Cl.

H01L 33/00  
C08L 63/00  
C09K 11/00  
C09K 11/62  
C09K 11/79  
C09K 11/80  
H01L 23/29  
H01L 23/31  
H05B 33/04  
H05B 33/12

(21)Application number : 2000-048025

(71)Applicant : SIEMENS AG

(22)Date of filing : 22.09.1997

(72)Inventor : HOEHN KLAUS  
DEBRAY ALEXANDRA  
SCHLOTTER PETER  
SCHMIDT RALF  
SCHNEIDER JUERGEN

(30)Priority

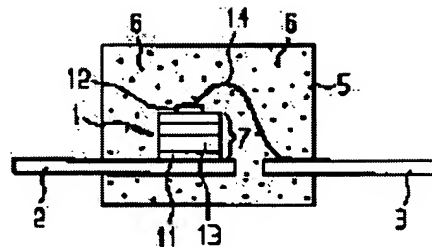
Priority number : 96 19638667 Priority date : 20.09.1996 Priority country : DE

## (54) USAGE OF CAST MOLDING MATERIAL FOR WAVELENGTH CONVERSION

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a method of using a cast molding material which makes possible the manufacture of an electroluminescence element, which emits homogeneous mixed color light and can be manufactured at a technical cost suitable for high-volume production and has reproducible characteristics.

**SOLUTION:** A semiconductor element assembly 1 is coated with a cast molding material 5 and consists of semiconductor layers which allow a semiconductor element to emit electromagnetic radiation in an ultraviolet, blue and/or green spectrum ranges easily, while the element is operating. Luminescent pigment 6 diffused in the cast molding material 5 converts a part of the electromagnetic radiation emitted in these spectrum ranges into radiation of longer wavelengths. As a result, mixed radiation, especially a mixed color light made up of the converted radiation and the radiation in the ultraviolet, blue and/or green spectrum ranges can be emitted from this semiconductor element.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

22.09.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]  
 [Kind of final disposal of application other than the examiner's  
 decision of rejection or application converted registration]  
 [Date of final disposal for application]  
 [Patent number]  
 [Date of registration]  
 [Number of appeal against examiner's decision of rejection]  
 [Date of requesting appeal against examiner's decision of  
 rejection]  
 [Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-236112

(P2000-236112A)

(43) 公開日 平成12年8月29日 (2000.8.29)

| (51) Int.Cl. <sup>7</sup> | 識別記号  | F I           | テームト* (参考) |
|---------------------------|-------|---------------|------------|
| H 0 1 L 33/00             |       | H 0 1 L 33/00 | C          |
|                           |       |               | N          |
| C 0 8 L 63/00             |       | C 0 8 L 63/00 | C          |
| C 0 9 K 11/00             |       | C 0 9 K 11/00 | F          |
| 11/62                     | C P C | 11/62         | C P C      |

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-48025 (P2000-48025)  
(62) 分割の表示 特願平10-514190の分割  
(22) 出願日 平成9年9月22日 (1997.9.22)  
  
(31) 優先権主張番号 1 9 6 3 8 6 6 7 . 5  
(32) 優先日 平成8年9月20日 (1996.9.20)  
(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 390039413  
シーメンス アクチエンゲゼルシャフト  
S I E M E N S A K T I E N G E S E L  
L S C H A F T  
ドイツ連邦共和国 D-80333 ミュンヘン  
ヴィッテルスバッハープラッツ 2  
(72) 発明者 ヘーン、クラウス  
ドイツ連邦共和国 デー-82024 タウフ  
キルヒェン ベーター-ルーベルト-マイ  
ヤー-ヴェーク 5  
(74) 代理人 100075166  
弁理士 山口 巖

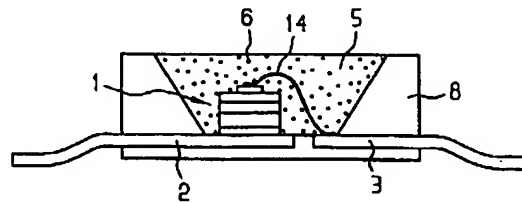
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 波長変換する注型材料の使用法

(57) 【要約】

【課題】均質な混合色を放出し、大量生産を適用可能な技術的コストと大幅に再現可能な素子特性をもって可能とするエレクトロルミネセンス素子を作り得るような冒頭に挙げた種類の注型材料の使用法を提供する。

【解決手段】 半導体素体 (1) が半導体素子の動作中に紫外線、青色及び／又は緑色スペクトル範囲の電磁放射線を放出するのに適している半導体層列 (7) を備え、発光物質顔料がこのスペクトル範囲から出る電磁放射線の一部をより大きな波長を備えた放射線に変換し、半導体素子が混合放射線、特に、この放射線と紫外線、青色及び／又は緑色スペクトル範囲からなる混合色光を放出する。





脂に一般式 $A_3B_3X_{12}:M$ を持つざくろ石マトリクス格子を基材とした無機鉱物性の発光物質顔料粉末が分散され、発光物質顔料粉末が粒子サイズ $\leq 20\mu m$ と平均粒子直径 $d_{50} \leq 5\mu m$ を持つ。特に好ましくは平均粒子直径 $d_{50}$ が1乃至 $2\mu m$ の間にある。このような粒子の大きさにおいて好ましい製造収量を確保することができる。

【0009】無機鉱物性の発光物質は、好ましいことに、極めて温度及び湿度に安定している。

【0010】この発明による注型材料の特に好ましい実施例においてはこの注型材料は次のものから構成される。即ち、

- a) エポキシ注型樹脂 $\geq 60$ 重量%
- b) 発光物質顔料 $\leq 25$ 重量%
- c) 揺変性剤 $\leq 10$ 重量%
- d) 鉱物性分散剤 $\leq 10$ 重量%
- e) 加工補助剤 $\leq 3$ 重量%
- f) 疎水性剤 $\leq 3$ 重量%
- g) 結合剤 $\leq 2$ 重量%

【0011】好適なエポキシ注型樹脂は、例えばドイツ特許出願公開第2642465号明細書の4乃至9頁、特に実施例1乃至4に、及びヨーロッパ特許第0039017号明細書の2乃至5頁、特に実施例1乃至8に記載されており、ここではその公開内容を採用する。

【0012】揺変性剤としては、例えば発熱性ケイ酸が使用される。この揺変性剤は、発光顔料粉末の沈降を低減するために、エポキシ注型樹脂の濃縮に用いられる。注型樹脂の加工性のためにはさらに流動性及び濡れ性が調整される。

【0013】素子の光像を最適化するための鉱物性分散剤としては特に $CaF_2$ が使用される。

【0014】加工補助剤としては例えばグリコールエーテルが適している。これはエポキシ注型樹脂と発光顔料粉末との間の協調性を改善し、これにより発光顔料粉末とエポキシ注型樹脂との間の分散の安定化のために使用される。この目的ではまたシリコンを基材とする表面改質剤も使用することができる。

【0015】疎水性剤、例えば流動性シリコンワックスも同様に顔料表面の改質の作用をし、特に無機の顔料表面の有機の樹脂との協調性及び濡れ性が改善される。

【0016】結合剤、例えば機能的なアルコキシルオクサンは顔料と注型材料の硬化状態におけるエポキシ樹脂との間の接着性を改善する。これによりエポキシ樹脂と顔料との間の境界面が例えば温度変動の場合に剥離することがない。エポキシ樹脂と顔料との間に空隙があると素子における光損失を招くことになる。

【0017】エポキシ注型樹脂、特に還元性オキシランドライリングを備えたエポキシ注型樹脂は、好ましくは、モノ及び/又は多官能エポキシ注型樹脂系( $\geq 80$ 重量%、例えば、ビスフェノールAジグリシジルエーテ

ル)、還元希釈剤( $\leq 10$ 重量%、例えば芳香性モノグリシジルエーテル)、多官能アルコール( $\leq 5$ 重量%)、シリコン基材の脱ガス剤( $\leq 1$ 重量%)及び色数を調整するための脱色成分( $\leq 1$ 重量%)を含む。

【0018】注型材料の特に優れた実施例において発光物質顔料は球状或いは鱗状である。このような顔料のアグロメレーション作用の傾向は好ましいことに非常に小さい。 $H_2O$ 含有量は2%以下にある。

【0019】無機の発光物質顔料粉末を有するエポキシ注型樹脂の製造及び加工の際には一般に濡れ性の問題の他に沈降の問題も発生する。特に $d_{50} \leq 5\mu m$ の発光物質顔料粉末は著しくアグロメレーション作用の傾向がある。最後に挙げた注型材料組成において発光物質顔料は好ましいことに上述の粒子サイズにおいて実質的に凝集がなくかつ均質にエポキシ注型樹脂に分散される。この分散は注型材料を比較的長く保管する場合にも安定している。従って実質的に濡れ性及び/又は沈降の問題は発生しない。

【0020】発光物質顔料としてはセリウムをドープしたざくろ石の群からの粒子、特に $YAG:Ce$ 粒子が特に好適に使用される。好ましいドーピング濃度は例えば1%で、好ましい発光物質濃度は例えば12%である。さらに、特に高純度の発光物質顔料粉末は、好ましくは、 $\leq 5ppm$ の鉄成分を有している。鉄成分が多すぎると素子の光損失が高くなる。発光物質顔料粉末は著しく磨耗性がある。それ故、注型材料の鉄含有量はその製造の際にかなり上昇する可能性がある。注型材料の鉄含有量は $20ppm$ 以下であるのがよい。

【0021】無機発光物質 $YAG:Ce$ は、特に、約1.84の屈折率を持つ非可溶性の色素顔料であるという特別な長所を持つ。これにより波長変換の他に分散及び散乱効果が生じ、これにより青色のダイオードビームと黄色の変換ビームとの混合がよくなる。

【0022】さらに、エポキシ樹脂における発光物質濃度は無機発光物質顔料を使用する場合は、有機顔料の場合のように、可溶性によって制限されることがないことが特に有利である。

【0023】アグロメレーションをさらに減少させるために、発光物質顔料は好ましくはシリコン被膜を備えていることができる。

【0024】この発明による注型材料の優れた製造方法においては、発光物質顔料粉末はエポキシ注型樹脂と混ぜる前に例えば約10時間、 $200^\circ C$ 或いはそれ以上の温度で熱処理される。これにより同様にアグロメレーションの傾向が減少する。

【0025】これに代わって或いは付加的に、このために発光物質顔料粉末はエポキシ注型樹脂と混ぜる前に高沸騰のアルコールに浸され、次いで乾燥される。アグロメレーションを減少させるための他の方法は、エポキシ注型樹脂と混ぜる前に発光物質顔料粉末に疎水性のシリ

コーンワックスを添加することである。顔料をグリコールエーテルの存在の下で、例えば16時間、60℃以上の温度で加熱することによる蛍光物質の表面安定化も特に有益である。

【0026】発光物質顔料の分散の際に、磨耗を原因とする邪魔な不純物を回避するために、反応容器、攪拌及び分散装置並びに圧延装置はガラス、コランダム、炭化物や窒化物並びに特別に硬化された鋼材からなるものが使用される。アグロメレーションのない発光物質の分散はまた超音波法で或いは篩いやガラスセラミックの溶解多孔質材の使用によっても確保することができる。

【0027】白色に光るオプトエレクトロニクス素子を製造するための特に優れた無機の発光物質は蛍光物質 $YAG:Ce(Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+})$ である。この物質は特に簡単に従来LEDの技術分野において使用されてきた透明なエポキシ注型樹脂に混合することができる。さらに、発光物質としては希土類をドーピングしたざくろ石、例えば $Y_3Ga_5O_{12}:Ce^{3+}$ 、 $Y(Al, Ga)_5O_{12}:Ce^{3+}$ 及び $Y(Al, Ga)_5O_{12}:Tb^{3+}$ が考えられる。

【0028】混合色の光を作るためにはさらに特に、希土類を加えたチオ没食子酸塩、例えば $CaGa_2S_4:Ce^{3+}$ や $SrGa_2S_4:Ce^{3+}$ が適している。同様にこのために希土類を加えたアルミン酸塩、例えば $YAlO_3:Ce^{3+}$ 、 $YGaO_3:Ce^{3+}$ 、 $Y(Al, Ga)O_3:Ce^{3+}$ 、及び希土類を加えたオルトケイ酸塩 $M_2SiO_5:Ce^{3+}$  (MはY又はScを表す)、例えば $Y_2SiO_5:Ce^{3+}$ が考えられる。すべてのイットリウム化合物においてイットリウムは原則としてスカンジウム或いはランタンによって置換することもできる。

【0029】この発明による注型材料は放射線を放出する半導体素体、特に $Ga_xIn_{1-x}N$ 或いは $Ga_xAl_{1-x}N$ からなる活性半導体層或いは層列を備え、動作中に紫外線、青色及び／又は緑色スペクトル範囲の放射線を放出する半導体素体において良好に使用される。注型材料中の発光物質粒子はこのスペクトル範囲から出る放射線をより大きな波長を持つ放射線に変換して、半導体素子がこの放射線と紫外線、青色及び／又は緑色スペクトル範囲からの放射線とからなる混合放射線、特に混合色の光を放出するようにする。即ち、例えば、発光物質粒子は半導体素体から放出された放射線の一部をスペクトル的に選択的に吸収し、長波長範囲で放出する。好ましいことに半導体素体から放出された放射線は波長λが520μm或いはそれ以下において相対的な強度最大値を示し、発光物質粒子からスペクトル的に選択的に吸収された波長範囲はこの強度最大値の外にある。

【0030】同様に、好ましいことに、異なる波長で放出する複数の種々の発光物質粒子もまた注型材料に分散される。このことは特に異なるマトリクス格子に異なるドーピングにより達成される。これにより、好ましいこ

とに、素子から放出される光の多種多様な混合及び色温度を作ることが可能である。このことは、全色に適したLEDに特に有利である。

【0031】この発明による注型材料の優れた使用方法においては放射線を放出する半導体素体(例えばLEDチップ)は少なくとも部分的にこの注型材料で包囲されている。注型材料は、この場合、同時に素子の被覆(容器)として利用されるのがよい。この構成による半導体素子の利点は、主として、その製造のために慣用的な、従来の発光ダイオード(ラジアル形発光ダイオード)の製造のために使用されてきた生産ラインが使用できるということにある。素子の被覆には従来の発光ダイオードにおいて使用された透明な合成樹脂に代わってこの注型材料が容易に使用される。

【0032】この発明による注型樹脂によれば唯一の色の光源、特に唯一の青色光を放出する半導体を備えた発光ダイオードで、混合色、特に白色光が容易に得られる。例えば、青色光を放出する半導体素体でもって白色光を作るために、半導体素体から放出された放射線の一部が無機の発光物質顔料によって青色のスペクトル範囲から青色に対して補色の黄色のスペクトル範囲に変換される。

【0033】白色光の色温度或いは色位置は、その場合、発光物質の粒子の大きさ及び濃度を適切に選択することにより変えることができる。さらに、発光物質を混合して、これにより放出される光の所望の色位置を正確に設定することもできる。

【0034】この注型材料は、放出される放射線スペクトルが420μmと460μmとの間の、特に430μm(例えば $Ga_xAl_{1-x}N$ を基材とする半導体素体)或いは450μm(例えば $Ga_xIn_{1-x}N$ を基材とする半導体素体)の波長において強度の最大を示す放射線放出半導体において特に優れて使用される。このような半導体素子により、好ましいことに、CIEの色図表の殆ど全ての色及び混合色を作り出すことができる。エレクトロルミネセンス半導体材料からなる放射線放出半導体素体の代わりに、しかしまた他のエレクトロルミネセンス物質、例えば重合体材料を使用することもできる。

【0035】この注型材料は、エレクトロルミネセンス半導体素体が予め作られた、場合によっては既にリードフレームを備えた容器の空所に配置され、この空所が注型材料で満たされている発光性半導体素子(例えば、発光ダイオード)に対して特に好適である。このような半導体素子は従来の生産ラインで大量に製造できる。このためにはただ半導体を容器に取り付けた後に注型材料がこの空所に満たされねばならない。

【0036】白色光を放出する半導体素子は、好ましいことに、発光物質を半導体素体から放出される青色光が補色の波長範囲に、特に青色及び黄色に、或いは例えば青、緑及び赤の加算的三重点に変換されるように選ぶこ

とにより、この発明による注型材料でもって実現することができる。この場合、黄色もしくは緑色或いは赤色光は発光物質を介して作られる。これにより作られた白色光の色調（CIE色図表における色位置）は、その場合、発光物質の混合及び濃度を適切に選択することにより変えることができる。

【0037】エレクトロルミネセンス半導体から放出される放射線と発光物質によって変換される放射線の混合を、従って発光素子から放出される光の色の均質性を改善するために、この発明による注型材料の好ましい構成においては、付加的に、青色に発光し、半導体から放出される放射線のいわゆる方向性を弱める顔料が添加される。なお、方向性とは、半導体から放出された放射線が優先的な放射方向を持つことと解される。

【0038】青色光を放出するエレクトロルミネセンス半導体素子を備え、白色光を放出するこの発明による半導体素子は、注型材料として使用されるエポキシ樹脂に無機の発光物質YAG:Ce (Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup>)を混合することにより、特に優れて実現することができる。半導体素体から放出される青色光の一部は、この場合、無機の発光物質Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>:Ce<sup>3+</sup>によって黄色のスペクトル範囲に、それ故青色に対する補色の波長範囲にずらされる。白色光の色調（CIE色図表における色位置）は、その場合、顔料の濃度を適切に選択することにより変えることができる。

【0039】注型材料には付加的に光を散乱する粒子、いわゆる散乱剤を添加することができる。これにより、好ましいことに、半導体素子の色印刷及び発光特性がさらに改善される。

【0040】この発明による注型材料によれば、好ましいことに、エレクトロルミネセンス半導体により可視光線の他に放出された紫外線も可視光線に変換される。これにより半導体から放出される光の明るさが明らかに高まる。

【0041】この発明による白色光を放出し、ルミネセンス変換色素としてYAG:Ceが使用されている半導体素子の特別な利点は、この発光物質が青色光で励起されたとき吸収と放出との間で約100nmのスペクトルのずれを起こすということにある。これにより発光物質により放出された光の再吸収の著しい削減、従ってより高い光収量を得ることができる。さらに、YAG:Ceは高い熱的及び光化学的（例えば、UVの）安定性（有機の発光物質より遙に高い）を持っているので、屋外適用及び／又は高温領域用の白色光放出ダイオードも実現可能である。

【0042】YAG:Ceは、今までに再吸収、光収量、熱的及び光化学的安定性及び加工性に関して最も適した発光物質であることが明らかにされた。しかしながら、セリウムを加えた他の蛍光物質、特にセリウムを加えたざくろ石の型も考えられる。

【0043】一次放射線の波長変換はマトリクス格子における活性な遷移金属中心の結晶界分解により決定される。Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>のざくろ石格子においてYをGd及び／又はLuにより並びにAlをGaにより置換することにより、放出波長は、さらにドーピングの方式による場合のように、種々の形にずらすことができる。Ce<sup>3+</sup>中心をEu<sup>3+</sup>及び／又はEr<sup>3+</sup>に置換することにより対応のシフトを生じさせることができる。Nd<sup>3+</sup>及びEr<sup>3+</sup>の対応のドーピングによりその上比較的大きいイオン半径及び従って比較的小さい結晶界分割に基づき赤外線放出素子も可能となる。

【0044】

【発明の実施の形態】この発明のさらなる特徴、長所及び合目的性について2つの実施例を図1乃至8と関連して以下に説明する。各図において同一もしくは同一に機能する部分は同一の符号で示される。

【0045】図1のルミネセンス半導体素子においては、半導体素体1は導電性の接続手段、例えば金属焊材或いは接着剤によりその裏側の接触11で第一の電気端子2に固定されている。表側の接触12はボンディングワイヤ14により第二の電気端子3に接続されている。

【0046】半導体素体1の自由表面及び電気端子2、3の部分領域は、硬化された、波長変換する注型材料5で直接包囲されている。この注型材料は特に次の組成を持っている。即ち、エポキシ注型樹脂80～90重量%、発光物質顔料（YAG:Ce）≤15重量%、ジエチレングリコールモノメチルエーテル≤2重量%、テゴブレン6875-45≤2重量%、エアロシル200≤5重量%。

【0047】この発明による半導体素子の図2に示された実施例は、半導体素体1と電気端子2及び3の部分領域が波長変換する注型材料の代わりに透明な被覆15で包囲されている点で、図1のものと異なる。この透明な被覆15は半導体素体1から放出された放射線の波長変換の作用はせず、例えば発光ダイオードの技術分野で従来使われているエポキシ、シリコン或いはアクリル樹脂、或いは例えば無機ガラスのような他の適当な透光性物質からなる。

【0048】透明の被覆15上には、図2に示すように、波長変換する注型材料からなり、被覆15の全表面を覆う層4が被着されている。この層4はこの表面の部分領域のみを覆うようにすることも同様に考えられる。層4は、例えば、発光物質粒子6を添加されている透明なエポキシ樹脂からなる。この場合も、白色光を発する半導体素子の発光物質としてはYAG:Ceが特に適している。

【0049】図3に示した、この発明による注型材料を備えた特に好ましい素子においては、第一及び第二の電気端子2、3が空所9を備えた透明な、必要に応じて既製の基本容器8に埋め込まれている。ここで「既製」と

は、容器 8 が、半導体素体が端子 2 に取り付けられる前に、既に端子 2、3 に例えば射出成形により形成されていることを意味する。容器 8 は、例えば透光性の樹脂からなり、空所 9 はその形状に関して半導体素体によって動作中放出される光の反射体 17 として（場合によっては、空所 9 の内壁に適当に被膜することにより）形成されている。このような容器 8 は特にプリント板に表面実装可能な発光ダイオードにおいて使用される。容器は半導体素体を組み立てる前に、電気端子 2、3 を備えている

【0050】空所 9 は注型材料 5 で満たされ、この注型材料の組成は図 1 の説明と関連して上記に挙げたものに一致する。

【0051】図 4 にはいわゆるラジアル形のダイオードが示されている。この場合、エレクトロルミネセンス半導体素体 1 は第一の電気端子 2 の反射体として形成されている部分 16 に例えばろう付け或いは接着により固定されている。このような容器構造形状は発光ダイオードの技術では公知であり、従って詳細に説明する必要はない。

【0052】半導体素体 1 の自由表面は発光物質粒子 6 を備えた注型材料 5 で直接覆われ、この注型材料は別の透明な被覆 10 で取り囲まれている。

【0053】完全を期すために、ここで、図 4 の構造形状においても図 1 の素子と同様に、発光物質粒子 6 を備えた硬化性注型材料 5 からなる一体被覆も使用できることは勿論であることに触れておきたい。

【0054】図 5 の実施例においては層 4（上述のように可能な物質）が直接半導体素体 1 上に被着されている。この半導体素体と電気端子 2、3 の部分領域は、この層 4 を通過する光線の波長変更を起こさず、例えば発光ダイオードの技術分野において使用可能な透明エポキシ樹脂或いはガラスから作られている透明な被覆 10 で包囲されている。

【0055】層 4 を備え、被覆を備えていないこのような半導体素体 1 が、有効に発光ダイオードの技術において公知の全ての容器形状（例えば、SMD 容器、ラジアル形容器（図 4 参照））においても使用できることは当然である。

【0056】上述の素子の全てにおいて放出される光の色印象を最適化するために並びに放射特性を適合化するために、注型材料 5、場合によっては透明被覆 15 及び／又は場合によっては透明被覆 10 は光を散乱する粒子、特にいわゆる散乱剤を備えることができる。このような散乱剤の例は金属性の充填材、特に  $\text{CaF}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaCO}_3$  或いは  $\text{BaSO}_4$ 、或いは有機の顔料である。これらの物質は簡単な方法でエポキシ樹脂に添加することができる。

【0057】図 6、7 及び 8 には青色光を発する半導体

素体（図 6）（ $\lambda \sim 430 \text{ nm}$  においてルミネセンス最大）もしくはこのような半導体素体により作られた、白色光を放出する半導体素子（図 7 及び 8）の放出スペクトルが示されている。横軸にはそれぞれ波長  $\lambda$  が  $\text{nm}$  単位で、縦軸にはそれぞれ相対エレクトロルミネセンス（EL）強度がとられている。

【0058】半導体素体から放出された図 6 による光の中の一部だけが長波長の波長範囲に変換されるので、混合色として白色光が生ずる。図 7 の破線 30 は、2 つの補色波長範囲（青及び黄）からの光線を、従って全体として白色光を放出する半導体素子の放出スペクトルを示す。この放出スペクトルはこの場合約  $400 \text{ nm}$  と約  $430 \text{ nm}$  との間（青）及び約  $550 \text{ nm}$  と約  $580 \text{ nm}$  との間（黄）の波長において各々最大を示す。実線 31 は 3 つの波長範囲からなる白色（青、緑及び赤からなる加算 3 重点）を混ぜる半導体素子の放出スペクトルを表す。この放出スペクトルはここでは例えば約  $430 \text{ nm}$ （青）、約  $500 \text{ nm}$ （緑）及び約  $615 \text{ nm}$ （赤）の波長においてそれぞれ最大を示す。

【0059】図 8 は、図 6 による放出スペクトルを放出する半導体素体を備え、発光物質として  $\text{YAG}:\text{Ce}$  が使用されている、白色光を放出する半導体素子の放出スペクトルを示す。半導体素体から放出された図 6 による光線の中の一部だけが長波長の波長範囲に変換されるので、混合色として白色光が生ずる。図 8 の種々の種類の破線 30 乃至 33 は、注型材料 5 のエポキシ樹脂がそれぞれ異なる  $\text{YAG}:\text{Ce}$  濃度を持っているときの、この発明による半導体素子の放出スペクトルを表す。各放出スペクトルは、 $\lambda = 420 \text{ nm}$  と  $\lambda = 430 \text{ nm}$  との間、即ち青色スペクトル範囲において、及び  $\lambda = 520 \text{ nm}$  と  $\lambda = 545 \text{ nm}$  との間、即ち緑色スペクトル範囲において、それぞれ強度最大を示し、長波長の強度最大を持つ放出帯は大部分黄色スペクトル範囲にある。図 8 のグラフは、この発明による半導体素子においてはエポキシ樹脂中の発光物質の濃度を変えることにより簡単に白色光の CIE 色位置を変えることができることを明らかにしている。

【0060】この発明の上述の素子についての説明は、当然のことながら、この発明をこれらに限定するものとして見做されるべきではない。例えば、発光ダイオードチップ或いはレーザーダイオードチップのような半導体素体として、例えば同様な発光スペクトルを放出する高分子 LED も考えられる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】この発明による注型材料を備えた第一の半導体素子の概略断面図

【図 2】この発明による注型材料を備えた第二の半導体素子の概略断面図

【図 3】この発明による注型材料を備えた第三の半導体素子の概略断面図



11

12

【図4】この発明による注型材料を備えた第四の半導体素子の概略断面図

【図5】この発明による注型材料を備えた第五の半導体素子の概略断面図

【図6】Ga<sub>0.5</sub>Nを基材とする層列を備え青色光を発する半導体の放出スペクトルの概略図

【図7】この発明による注型材料を備え白色光を発する2つの半導体素子の放出スペクトルの概略図

【図8】白色光を発する他の半導体素子の放出スペクトルの概略図

【符号の説明】

1 半導体素体

\* 2、3

4

5

6

8

9

10

11、12

14

10 15

16

\* 17

電気端子

層

注型材料

発光物質粒子

容器

空所

透明被覆

接触

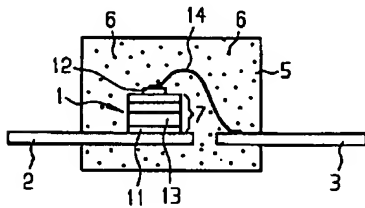
ボンディングワイヤ

被覆

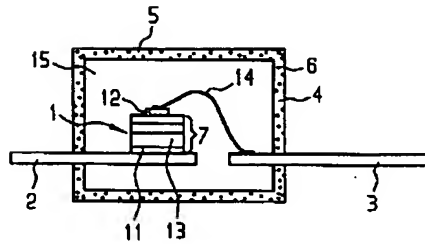
反射体として形成されている部分

反射体

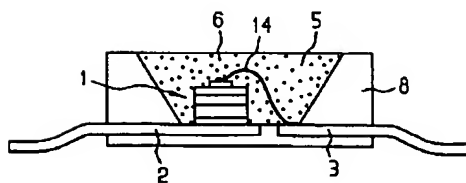
【図1】



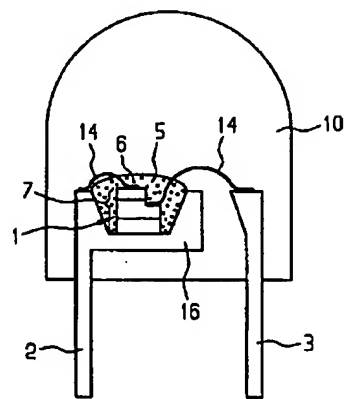
【図2】



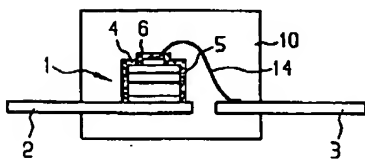
【図3】



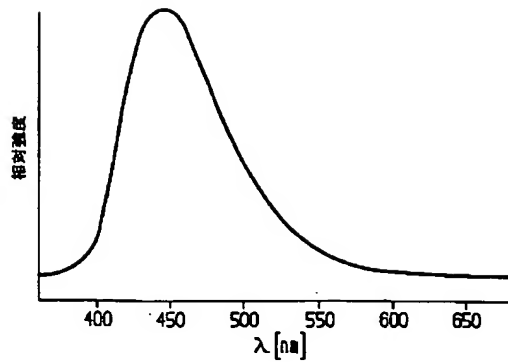
【図4】



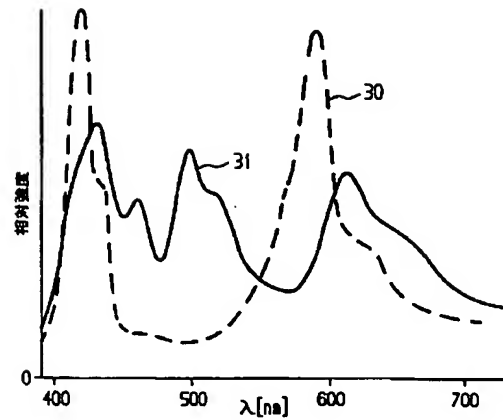
【図5】



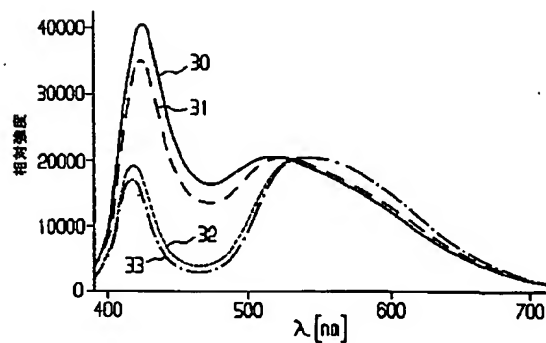
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

| (51)Int.Cl. <sup>7</sup> |       | 識別記号  | F I                   | テーマコード (参考) |       |
|--------------------------|-------|-------|-----------------------|-------------|-------|
| C 0 9 K                  | 11/79 | C P R | C 0 9 K               | 11/79       | C P R |
|                          | 11/80 | C P B |                       | 11/80       | C P B |
| H 0 1 L                  | 23/29 |       | H 0 5 B               | 33/04       |       |
|                          | 23/31 |       |                       | 33/12       | E     |
| H 0 5 B                  | 33/04 |       | H 0 1 L               | 23/30       | F     |
|                          | 33/12 |       |                       |             |       |
| (72)発明者 デブライ、アレクサンドラ     |       |       | (72)発明者 シュミット、ラルフ     |             |       |
| ドイツ連邦共和国 デー・93049 レーゲ    |       |       | ドイツ連邦共和国 デー・79279 フェー |             |       |
| ンスブルク グリュンベックシュトラッセ 8    |       |       | ルシュテッテン ミューレンシュトラッセ   |             |       |
|                          |       |       | 14                    |             |       |
| (72)発明者 シュロッター、ペーター      |       |       | (72)発明者 シュナイダー、ユルゲン   |             |       |
| ドイツ連邦共和国 デー・79113 フライ    |       |       | ドイツ連邦共和国 デー・79199 キルヒ |             |       |
| ブルク カンマータールシュトラッセ 8      |       |       | ツァルテン ノイホイザー シュトラッセ   |             |       |
| アー                       |       |       | 62                    |             |       |

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第7部門第2区分  
 【発行日】平成17年6月16日(2005.6.16)

【公開番号】特開2000-236112(P2000-236112A)  
 【公開日】平成12年8月29日(2000.8.29)  
 【出願番号】特願2000-48025(P2000-48025)  
 【国際特許分類第7版】

H 0 1 L 33/00  
 C 0 8 L 63/00  
 C 0 9 K 11/00  
 C 0 9 K 11/62  
 C 0 9 K 11/79  
 C 0 9 K 11/80  
 H 0 1 L 23/29  
 H 0 1 L 23/31  
 H 0 5 B 33/04  
 H 0 5 B 33/12

【F I】

|               |       |
|---------------|-------|
| H 0 1 L 33/00 | C     |
| H 0 1 L 33/00 | N     |
| C 0 8 L 63/00 | C     |
| C 0 9 K 11/00 | F     |
| C 0 9 K 11/62 | C P C |
| C 0 9 K 11/79 | C P R |
| C 0 9 K 11/80 | C P B |
| H 0 5 B 33/04 |       |
| H 0 5 B 33/12 | E     |
| H 0 1 L 23/30 | F     |

【手続補正書】  
 【提出日】平成16年9月22日(2004.9.22)  
 【手続補正1】  
 【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】発明の名称  
 【補正方法】変更  
 【補正の内容】  
 【発明の名称】注型材料の使用方法  
 【手続補正2】  
 【補正対象書類名】明細書  
 【補正対象項目名】特許請求の範囲  
 【補正方法】変更  
 【補正の内容】  
 【特許請求の範囲】  
 【請求項1】

透明なエポキシ注型樹脂を基材とし、その透明なエポキシ注型樹脂中に、一般式A、B  
 $X_{12} : M$  (但し、AはY、Gd又はLuを、BはAl、Gaを、XはOを、MはCe<sup>3+</sup>、Tb<sup>3+</sup>、Eu<sup>3+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Nd<sup>3+</sup>又はEr<sup>3+</sup>を表す)を持つ蛍光物質の  
 群からの蛍光物質顔料を備えた無機の発光物質顔料粉末が分散され、又は、前記の透明な  
エポキシ注型樹脂中に、少なくとも1つの、希土類を加えたチオ没食子酸塩、又は希土類

を加えたアルミン酸塩、又は希土類を加えたオルトケイ酸塩を有する無機の発光物質顔料粉末が分散され、かつこの発光物質顔料が $\leq 20 \mu\text{m}$ の粒子の大きさと平均粒子直径 $d$ 。  
。 $\leq 5 \mu\text{m}$ を持ち、発光素子の動作中に電磁放射線を放出する半導体素体(1)を備えた注型材料の使用法において、半導体素体(1)が半導体素子の動作中に紫外線、青色及び／又は緑色スペクトル範囲の電磁放射線を放出するのに適している半導体層列(7)を備え、発光物質顔料がこのスペクトル範囲から出る電磁放射線の一部をより大きな波長を備えた放射線に変換し、半導体素子が混合放射線、特に、この放射線と紫外線、青色及び／又は緑色スペクトル範囲を有する混合色光を放出するようにしたことを特徴とする注型材料の使用法。

【請求項2】

注型材料が半導体素体(1)の少なくとも一部を包囲していることを特徴とする請求項1に記載の注型材料の使用法。

【請求項3】

半導体素体(1)から放出された青色スペクトル範囲の放射線が $420\text{nm} \sim 460\text{nm}$ においてルミネセンス強度の最大を示すことを特徴とする請求項1に記載の注型材料の使用法。

【請求項4】

半導体素体(1)が非透光性の基本容器(8)の空所(9)に配置され、この空所(9)が少なくとも部分的に注型材料(5)で満たされていることを特徴とする請求項1乃至3の1つに記載の注型材料の使用法。

【請求項5】

注型材料(5)がマトリックス格子及びドーピングの種類及び程度に関して種々の発光物質顔料(6)を備えていることを特徴とする請求項1乃至4の1つに記載の注型材料の使用法。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0001

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この発明は、特に紫外線、青色或いは緑色光を放出する物体を備えたエレクトロルミネセンス素子に使用するための、発光物質が添加されている透明なエポキシ注型樹脂を基材とした注型材料の使用法に関する。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0046

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0046】

半導体素体1の自由表面及び電気端子2、3の部分領域は、硬化された、注型材料5で直接包囲されている。この注型材料は特に次の組成を持っている。即ち、エポキシ注型樹脂80～90重量%、発光物質顔料(YAG:Ce) $\leq 15$ 重量%、ジエチレングリコールモノメチルエーテル $\leq 2$ 重量%、テゴブレン6875-45 $\leq 2$ 重量%、エアロシル200 $\leq 5$ 重量%。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0047】

この発明による半導体素子の図2に示された実施例は、半導体素体1と電気端子2及び3の部分領域が注型材料の代わりに透明な被覆15で包囲されている点で、図1のものと異なる。この透明な被覆15は半導体素体1から放出された放射線の波長変換の作用はせず、例えば発光ダイオードの技術分野で従来使われているエポキシ、シリコン或いはアクリル樹脂、或いは例えば無機ガラスのような他の適当な透光性物質からなる。

## 【手続補正6】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0048

【補正方法】変更

【補正の内容】

## 【0048】

透明の被覆15上には、図2に示すように、注型材料からなり、被覆15の全表面を覆う層4が被着されている。この層4はこの表面の部分領域のみを覆うようにすることも同様に考えられる。層4は、例えば発光物質粒子6を添加されている透明なエポキシ樹脂からなる。この場合も、白色光を発する半導体素子の発光物質としてはYAG:Ceが特に適している。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第7部門第2区分  
 【発行日】平成17年10月27日(2005.10.27)

【公開番号】特開2000-236112(P2000-236112A)  
 【公開日】平成12年8月29日(2000.8.29)  
 【出願番号】特願2000-48025(P2000-48025)  
 【国際特許分類第7版】

H 0 1 L 33/00  
 C 0 8 L 63/00  
 C 0 9 K 11/00  
 C 0 9 K 11/62  
 C 0 9 K 11/79  
 C 0 9 K 11/80  
 H 0 1 L 23/29  
 H 0 1 L 23/31  
 H 0 5 B 33/04  
 H 0 5 B 33/12

【F I】

|         |       |       |
|---------|-------|-------|
| H 0 1 L | 33/00 | C     |
| H 0 1 L | 33/00 | N     |
| C 0 8 L | 63/00 | C     |
| C 0 9 K | 11/00 | F     |
| C 0 9 K | 11/62 | C P C |
| C 0 9 K | 11/79 | C P R |
| C 0 9 K | 11/80 | C P B |
| H 0 5 B | 33/04 |       |
| H 0 5 B | 33/12 | E     |
| H 0 1 L | 23/30 | F     |

【手続補正書】

【提出日】平成17年7月20日(2005.7.20)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】請求項1

【補正方法】変更

【補正の内容】

【請求項1】

透明なエポキシ注型樹脂を基材とし、その透明なエポキシ注型樹脂中に、一般式A、B  
 $X_{12} : M$  (但し、AはY、Gd又はLuを、BはAl、Gaを、XはOを、MはCe<sup>3+</sup>、Tb<sup>3+</sup>、Eu<sup>3+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Nd<sup>3+</sup>又はEr<sup>3+</sup>を表す)を持つ蛍光物質の  
 群からの蛍光物質顔料を備えた無機の発光物質顔料粉末が分散され、又は、前記の透明な  
 エポキシ注型樹脂中に、少なくとも1つの、希土類を加えたチオガレート、又は希土類を  
 加えたアルミン酸塩、又は希土類を加えたオルトケイ酸塩、又は希土類を加えたガーネッ  
 トを有する無機の発光物質顔料粉末が分散され、かつこの発光物質顔料が $\leq 20 \mu m$ の粒  
 子の大きさと平均粒子直径 $d_s$ 、 $\leq 5 \mu m$ を持ち、電磁放射線を放出する半導体素体(1)  
 )を備えた注型材料の使用方法において、半導体素体(1)が半導体素子の動作中に紫外  
 線、青色及び／又は緑色スペクトル範囲の電磁放射線を放出するのに適している半導体層  
 列(7)を備え、発光物質顔料がこのスペクトル範囲から出る電磁放射線の一部をより大  
 きな波長を備えた放射線に変換し、半導体素子が混合放射線、特に、この放射線と紫外線

、青色及び／又は緑色スペクトル範囲を有する混合色光を放出するようにしたことを特徴とする注型材料の使用方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0027

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0027】

白色に光るオプトエレクトロニクス素子を製造するための特に優れた無機の発光物質は蛍光物質 $YAG:Ce$  ( $Y_3Al_5O_{12}:Ce^{3+}$ ) である。この物質は特に簡単に従来LEDの技術分野において使用されてきた透明なエポキシ注型樹脂に混合することができる。更に、発光物質としては希土類をドープしたガーネット、例えば $Y_3Ga_5O_{12}:Ce^{3+}$ 、 $Y(Al, Ga)_5O_{12}:Ce^{3+}$  及び $Y(Al, Ga)_5O_{12}:Tb^{3+}$  が考えられる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0028

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0028】

混合色を作るためにはさらに特に、希土類を加えたチオガレート、例えば $CaGa_2S_4:Ce^{3+}$  や  $SrGa_2S_4:Ce^{3+}$  が適している。同様にこのために希土類を加えたアルミン酸塩、例えば $YAlO_3:Ce^{3+}$ 、 $YGaO_3:Ce^{3+}$ 、 $Y(Al, Ga)O_3:Ce^{3+}$ 、及び希土類を加えたオルトケイ酸塩 $M_2SiO_5:Ce^{3+}$  (MはY又はScを表す)、例えば $Y_2SiO_5:Ce^{3+}$  が考えられる。すべてのイットリウム化合物においてイットリウムは原則としてスカンジウム或いはランタンによって置換することもできる。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0042

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0042】

$YAG:Ce$  は、今までに再吸収、光収量、熱的及び光化学的安定性及び加工性に関して最も適した発光物質であることが明らかにされた。しかしながら、セリウムを加えた他の蛍光物質、特にセリウムを加えたガーネットの型も考えられる。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0043

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0043】

一次放射線の波長変換はマトリックス格子における活性な遷移金属中心の結晶界分解により決定される。 $Y_3Al_5O_{12}$  のガーネット格子においてYをGd及び／又はLuにより並びにAlをGaにより置換することにより、放出波長は、さらにドーピングの方式による場合のように、種々の形にずらすことができる。 $Ce^{3+}$  中心を $Eu^{3+}$  及び／又は $Er^{3+}$  に置換することにより対応のシフトを生じさせることができる。 $Nd^{3+}$  及び $Er^{3+}$  の対応のドーピングによりその上比較的大きいイオン半径及び従って比較的小さい結晶界分割に基づき赤外線放出素子も可能となる。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第7部門第2区分

【発行日】平成17年11月4日(2005.11.4)

【公開番号】特開2000-236112(P2000-236112A)

【公開日】平成12年8月29日(2000.8.29)

【出願番号】特願2000-48025(P2000-48025)

【国際特許分類第7版】

H 0 1 L 33/00

C 0 8 L 63/00

C 0 9 K 11/00

C 0 9 K 11/62

C 0 9 K 11/79

C 0 9 K 11/80

H 0 1 L 23/29

H 0 1 L 23/31

H 0 5 B 33/04

H 0 5 B 33/12

【F I】

H 0 1 L 33/00 C

H 0 1 L 33/00 N

C 0 8 L 63/00 C

C 0 9 K 11/00 F

C 0 9 K 11/62 C P C

C 0 9 K 11/79 C P R

C 0 9 K 11/80 C P B

H 0 5 B 33/04

H 0 5 B 33/12 E

H 0 1 L 23/30 F

【手続補正書】

【提出日】平成17年8月19日(2005.8.19)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正の内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】

透明なエポキシ注型樹脂を基材とし、その透明なエポキシ注型樹脂中に、一般式  $A_3 B_5 X_{12} : M$  (但し、AはY、Gd又はLuを、BはAl、Gaを、XはOを、MはCe<sup>3+</sup>、Tb<sup>3+</sup>、Eu<sup>3+</sup>、Cr<sup>3+</sup>、Nd<sup>3+</sup>又はEr<sup>3+</sup>を表す) を持つ蛍光物質の群からの無機蛍光物質顔料が分散され、又は、前記の透明なエポキシ注型樹脂中に、少なくとも1つの、希土類を加えたチオガレート、又は希土類を加えたアルミン酸塩、又は希土類を加えたガーネットを有する無機の発光物質顔料が分散され、かつこの発光物質顔料が $\leq 20 \mu m$ の粒子の大きさと $d_50 \leq 5 \mu m$ を有する注型材料(5)を、放射線を発する素子の動作中に電磁放射線を放出する半導体素体(1)を備えた放射線を発する素子中で使用する方法において、半導体素体(1)が放射線を発する素子の動作中に紫外線、青色及び／又は緑色スペクトル範囲の電磁放射線を放出するのに適している半導体層列(7)を備え、かつ、発光物質顔料がこのスペクトル範囲から出る放射線の一部をより大きな



波長を備えた放射線に変換し、放射線を発する素子が混合放射線、特に、この放射線と紫外線、青色及び／又は緑色スペクトル範囲を有する混合色光を放出するようにしたことを特徴とする注型材料の使用方法。

【請求項 2】

注型材料が半導体素体 (1) の少なくとも一部を包囲していることを特徴とする請求項 1 に記載の注型材料の使用方法。

【請求項 3】

半導体素体 (1) から放出された青色スペクトル範囲の放射線が 420 nm 或いは 460 nm においてルミネセンス強度の最大を示すことを特徴とする請求項 1 に記載の注型材料の使用方法。

【請求項 4】

半導体素体 (1) が基本容器 (8) の空所 (9) に配置され、かつ、この空所 (9) が少なくとも部分的に注型材料 (5) で満たされていることを特徴とする請求項 1 乃至 3 の 1 つに記載の注型材料の使用方法。

【請求項 5】

注型材料 (5) がマトリックス格子及びドーピングの種類及び程度に関して種々の発光物質顔料 (6) を備えていることを特徴とする請求項 1 乃至 4 の 1 つに記載の注型材料の使用方法。

【請求項 6】

注型材料の鉄含有量は  $\leq 20 \text{ ppm}$  であることを特徴とする、請求項 1 乃至 5 の 1 つに記載の注型材料の使用方法。

【請求項 7】

注型材料の鉄含有量は  $\leq 5 \text{ ppm}$  であることを特徴とする、請求項 1 乃至 6 の 1 つに記載の注型材料の使用方法。

【請求項 8】

発光物質顔料 (6) がシリコーンコーティングを備えていることを特徴とする、請求項 1 乃至 7 の 1 つに記載の注型材料の使用方法。

【請求項 9】

揺変性剤として、発熱性ケイ酸を含有することを特徴とする、請求項 1 乃至 8 の 1 つに記載の注型材料の使用方法。

【請求項 10】

分散剤として、 $\text{CaF}_2$  を含有することを特徴とする、請求項 1 乃至 9 の 1 つに記載の注型材料の使用方法。

【請求項 11】

加工補助剤として、グリコールエーテルを含有することを特徴とする、請求項 1 乃至 10 の 1 つに記載の注型材料の使用方法。

【請求項 12】

結合剤として、機能的なアルコキシシロキサンを含有することを特徴とする、請求項 1 乃至 11 の 1 つに記載の注型材料の使用方法。

【請求項 13】

次のもの：

- a) エポキシ注型樹脂  $\geq 60$  重量%
- b) 発光物質顔料  $\leq 25$  重量%
- c) 揺変性剤  $\leq 10$  重量%
- d) 鉱物性分散剤  $\leq 10$  重量%
- e) 加工補助剤  $\leq 3$  重量%
- f) 疏水性剤  $\leq 3$  重量%
- g) 結合剤  $\leq 2$  重量%

から構成される、請求項 1 乃至 12 の 1 つに記載の注型材料の使用方法。

【請求項 14】

発光物質顔料(6)が球状或いは鱗状であることを特徴とする、請求項1乃至13の1つに記載の注型材料の使用方法。

【請求項15】

発光物質顔料(6)の $d_{50}$ が $1\sim 2\mu\text{m}$ であることを特徴とする、請求項1乃至14の1つに記載の注型材料の使用方法。

【請求項16】

発光物質顔料として、Ceをドープしたガーネットの群からの粒子が使用される、請求項1乃至15の1つに記載の注型材料の使用方法。

【請求項17】

発光物質顔料として、YAG:Ce粒子が使用されることを特徴とする、請求項1乃至16の1つに記載の注型材料の使用方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0016

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0016】

結合剤、例えば機能的なアルコキシシロキサンは顔料と注型材料の硬化状態におけるエポキシ樹脂との間の接着性を改善する。これによりエポキシ樹脂と顔料との間の境界面が例えば温度変動の場合に剥離することがない。エポキシ樹脂と顔料との間に空隙があると素子における光損失を招くことになる。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0020

【補正方法】変更

【補正の内容】

【0020】

発光物質顔料としてはセリウムをドープしたガーネットの群からの粒子、特にYAG:Ce粒子が特に好適に使用される。好ましいドーピング濃度は例えば1%で、好ましい発光物質濃度は例えば12%である。さらに、特に高純度の発光物質顔料粉末は、好ましくは、 $\leq 5\text{ ppm}$ の鉄成分を有している。鉄成分が多すぎると素子の光損失が高くなる。発光物質顔料粉末は著しく磨耗性がある。それ故、注型材料の鉄含有量はその製造の際にかなり上昇する可能性がある。注型材料の鉄含有量は $20\text{ ppm}$ いかであるのがよい。